Modification de la numérotation des chapitres et modification de la préparation des solutions pour l'eau du robinet artificielle.

TABLE DES MATIÈRES

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION 2

2 DEFINITIONS ET ABREVIATIONS 2

3 PROCEDURE 2

3.1 CONTEXTE 2
3.2 PARTIE EXPERIMENTALE 2
3.2.1 MATERIELS ET EQUIPEMENTS 2
3.2.1.1 Matériels 2
3.2.2 CONDITIONS D'ENVIRONNEMENT 3
3.2.3 PREPARATION DES SOLUTIONS 3
3.3 MODE OPERATOIRE 4
3.3.1 PRETRAITEMENT DES FCM ET ARTICLES 4
3.3.2 CRITERES DU CHOIX DE LA PREPARATION DE L'ECHANTILLON 4
3.3.2.1 Choix du liquide de libération 4
3.3.2.2 Choix du nombre d'EDL à réaliser 5
3.3.2.3 Choix du temps de contact et de la température de l'EDL 6
3.4 DECONTAMINATION ET RINÇAGE DE L'EQUIPEMENT DE LABORATOIRE. 9
3.5 SECURITE 9

4 NORMES ET REFERENCES 9

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Ce document traite les différents modes opératoires à suivre lors des essais de libération des métaux et alliages utilisés comme matériaux et articles en contact avec les denrées alimentaires.

2 DÉFINITIONS ET ABRÉVIATIONS

CM/Res(2013)9	Résolution du Conseil de l'Europe relative aux métaux et alliages constitutifs des matériaux ou objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires
Simulant	Liquide mimant une ou plusieurs caractéristiques d'un ou plusieurs types de nourriture
FCM	Matériaux en contact avec les denrées alimentaires et articles
SRL	Limites spécifiques de libération
EDL	Essai de libération
j	jour
h	heure
min	minute

3 PROCÉDURE

3.1 CONTEXTE

La conformité d'un FCM métallique doit être déterminée par des essais de libération permettant de quantifier les éléments qui sont susceptibles de se libérer dans le produit avec lequel ledit FCM rentre en contact. D'après la CM/Res(2013)9 :

i. Les essais de libération doivent être effectués dans la pire des conditions raisonnables (t, T, nature et pH des sels et acides présents) conduisant à la libération d'un ou plusieurs métaux pendant la fabrication, stockage, distribution et utilisation prévue
ii. Quand il n'est pas possible de tester le FCM avec un aliment, un simulant doit être utilisé

Les conditions à utiliser sont stipulées par la CM/Res(2013)9.

3.2 PARTIE EXPERIMENTALE

3.2.1 Matériels et équipements

3.2.1.1 Matériels

i. Les produits consommables :
   - Eau milli-Q : > 18 MΩ
   - Acide citrique : Acide citrique monohydrate for analysis Merck ou équivalent
   - Acide acétique : AX0077 OmniTrace® Acetic Acid, Glacial 99% ou équivalent
   - Eau de robinet artificielle (DIN 10531) concentration approximative en ions :
     - $NaHCO_3$: Sodium bicarbonate purum p.a., ≥99.0% Sigma-Aldrich ou équivalent
     - $MgSO_4.7H_2O$: Magnesium sulfate heptahydrate puriss. p.a., ACS reagent, ≥99.0%

Sigma-Aldrich ou équivalent
- $CaCl_2.2H_2O$: Calcium chloride dihydrate ReagentPlus®, ≥99.0%

- Nettoyant et décontaminant : RBS 35, Chemical Products R. Borghgraef s.a.

ii. Equipement et matériel de laboratoire
- Balance analytique: Sartorius, capable de peser un poids maximum de 220 g avec une incertitude de ± 0.1 mg.
- Ballons jaugés : d'une capacité allant de 50 ml à 10 L, en verre ou PTFE
- Tubes FALCON : jetables de 15 et 50 ml, utilisés pour le stockage des solutions après libération (Becton Dickinson)
- Etuves : Binder
- Plaques chauffantes
- Réservoir : Eau milli-Q de ± 25 L en polypropylène
- Burettes ou verre à pied : pour le remplissage des articles creux par le simulant.

3.2.2 Conditions d'environnement

- Les locaux / étuves / hottes, où les essais de libération se déroulent, doivent être propres pour éviter un maximum la contamination
- Le local des analyses doit être :
  - tempéré (la climatisation doit être efficace pour garder la température toujours en-dessous de 25°C)
  - fermé pour éviter l'entrée de l'air non filtré (limiter l'entrée de la poussière dans le local) avec des tapis adhérents à chaque entrée

3.2.3 Préparation des solutions

- Liquide de rinçage : 18 mL d'acide nitrique est dissous dans 1 L d'eau MilliQ®. Précaution : Toujours ajouter l'acide à l'eau.
- Liquide de libération
  - Acide citrique : diluer de l'acide citrique dans de l'eau MilliQ® pour obtenir une solution finale à une concentration de 5 g/L
  - Acide acétique : diluer de l'acide acétique dans de l'eau MilliQ® pour obtenir une concentration finale à 3% ou 4% (en fonction de la législation d'application)
  - Eau de robinet artificielle : ajouter à 1 litre d'eau MilliQ® :
    - 1.2 g $NaHCO_3$
    - 0.7 g $MgSO_4.7H_2O$
    - 1.2 g $CaCl_2.2H_2O$

Ajouter 500 mL de cette solution intermédiaire à approximativement 7 L eau MilliQ tout en mélangeant. Compléter jusqu'à 10 L avec de l'eau MilliQ et mélanger pendant 10 extra min. Les concentrations finales en élément sont à peu près : Ca: 16.4 mg/l, Mg: 3.3 mg/l, HCO3: 44 mg/l, Cl-: 28.4 mg/l, SO4: 13 mg/l, Na: 16 mg/l.

La tolérance est de +/- 20%.

3.3 MODE OPERATOIRE

NOTE : Lors des essais de libération les conditions doivent être déterminées de sorte que nul changement physiques du FCM d'emballage ne se produise. Au cours de la préparation des échantillons, une modification des propriétés physiques de la surface du matériau de contact avec les aliments ou l'article doit être évitée, en particulier dans le cas des produits électro-plaqué.

3.3.1 Prétraitement des FCM et articles

Les instructions fournies par le fabricant à l'égard du prétraitement des échantillons, p.ex. : nettoyage, doivent être scrupuleusement suivies.
Lorsque le lavage est indiqué sans instructions détaillées, les échantillons doivent être lavés avec du détergent liquide des ménages dans l'eau (pH de 6 à 8,5, à une température d'environ 40 °C), puis rincés avec de l'eau du robinet et enfin avec de l'eau distillée ou eau de qualité similaire. Ils doivent être laissés à égoutter et sécher. Toute décoloration doit être évitée. La surface à tester ne doit pas être traité après le nettoyage.

3.3.2 Critères du choix de la préparation de l'échantillon

3.3.2.1 Choix du liquide de libération

- FCM qu'on peut remplir (p.ex.: bols, tasses, poêles):
  - 2/3 de la capacité maximale doit être rempli par le liquide de libération adéquat
- FCM qu'on ne peut pas remplir / pas pratique à estimer la proportion de la surface par rapport à la nourriture avec laquelle il entre en contact:
  - Immersion jusqu'à une profondeur raisonnable (p.ex.: économe, coutelleries, râpe à fromage)
  - Immersion d'une découpe de 1 dm^2 (p.ex.: papier aluminium)

- EDL dans les denrées alimentaires :
  - Type de FCM :
    - lorsque le matériau ou l'objet placé sur le marché est déjà en contact avec les aliments (p. ex. : conserves, fûts de bière) ou est destiné à des applications d'emballage (p.ex. : canettes vides destinés à l'industrie alimentaire) de préférence à la fin de sa durée de vie
    - lorsque le matériau ou l'objet n'est pas encore en contact avec les aliments, i.e. n'est pas destiné pour emballer (p.ex. : ustensiles de transformation des aliments), mais dont l'utilisation est prévue pour des produits alimentaires spécifiques et/ou clairement indiquée par le fabricant ou est sans aucun doute reconnue (p. ex. : presse-ail, boules à thé, etc.)
    - lorsque des conditions physiques fortes voire même l'abrasion doivent être rencontrées en utilisation normale qui ne peut pas être reproduite en utilisant des simulants (p. ex. : moulins à poivre, moulins à café)
  - Choix de la denrée alimentaire à utiliser :
    - Le FCM ou l'article à tester doit être mis en contact avec la denrée alimentaire spécifiée/spécifique, si disponible.
    - Sans spécification, la denrée alimentaire doit être choisie ayant les caractéristiques

appropriés[1] (pH, acide, sel, graisse, alcool, etc.). Le principe du pires des cas doit être appliqué.

- Le cas échéant, l'aliment représentant sera précisée dans la documentation à l'appui de la déclaration de conformité et, le cas échéant, la concentration initiale du métal avant l'essai de libération. Ceci permet de s'assurer que les essais peuvent être reproduits, si nécessaire.

➢ Conformité :

- La teneur en élément de la denrée alimentaire utilisée pour les essais de libération doit être connue

Conforme si : $c_{élément\ 3e\ EDL} - c_{élément\ denrée} < SRL_{élément}$ **ET**
$c_{élément\ 1er\ EDL} + c_{élément\ 2e\ EDL} - 2c_{élément\ \text{denrée}} < 7 \times SRL_{élément}$

❖ EDL dans les simulants

➢ Type de FCM :

- le matériau ou l'objet peuvent entrer en contact avec les denrées alimentaires dont la diversité ne peut pas être inclus dans une catégorie particulière de produits alimentaires (p.ex. : ustensiles de cuisine)
- l'utilisation envisagée n'est pas spécifiée pour un (groupe de) produit alimentaire et/ou n'est pas clairement indiquée
- il n'est pas possible de directement tester le FCM dans les denrées alimentaires pour des raisons techniques et/ou pratiques
- la teneur en métal des denrées alimentaires influence de façon significative le résultat de l'analyse (p. ex. : la concentration naturelle dans la denrée alimentaire est beaucoup plus élevé que la SRL)

➢ Choix du simulant :

- Eau de robinet artificielle[2] : Denrée alimentaire grasse ou alcoolisée ou aqueuse
- Denrée alimentaire acide (pH< 4.5) : Acide citrique à 5 g/L
- Tout autre simulant considéré plus approprié pour les essais de libération peut être utilisé à condition que son utilisation soit basée sur des données scientifiques prouvées et vérifiées.
- Se référer au JRC Guideline[3] quand il est d'application
- Lors des essais de libération, le simulant doit être régulièrement remis à niveau avec de l'eau distillée à la même température que le simulant.
- Les récipients qui ont un couvercle doivent être fermés comme prévu. Pour couvrir un récipient sans couvercle, un couvercle couvert de film inerte (p.ex. : film fluoré) peut être utilisé.

3.3.2.2 Choix du nombre d'EDL à réaliser

❖ Articles à usage unique :

[1] Souci (2008)[1] donne des tableaux de "Food Composition and Nutrition" qui peuvent s'avérer être utiles. Il identifie, entre autres, les denrées alimentaires avec les teneurs en acide les plus importantes. *Food Composition and Nutrition Tables* SW Souci, W Fachmann,H Kraut Wissenschaftliche Verlagsgesellschaftmbh, Stuttgart 7th edition 2008

[2] DIN 10531 (2011-06) Food hygiene - Production and dispense of hot beverages from hot beverage appliances - Hygiene requirements, migration test. Approximate ion concentrations: calcium 16.4 mg/L, magnesium 3.3 mg/L, sodium 16 mg/L, hydrogen carbonate 44 mg/L, chloride 28.4 mg/L, sulphate 13 mg/L

[3] JRC Guidelines on testing conditions for articles in contact with foodstuffs (with a focus on kitchenware). A CRL-NRL-FCM Publication, 1st Edition 2009. Office for Official Publications of the European Communities EUR 23814, 2009). Available at: http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/111111111/8793.

- Les FCM qui ne sont pas encore en contact avec les denrées alimentaires (non emballage) et destinés à entrer en contact une fois avec les denrées alimentaires , le test de libération doit être effectuée une fois dans des conditions adéquates.
- Conforme si : $c_{élément\ 3e\ EDL} < SRL_{élément}$

❖ Articles à usage répété :

- Pour les FCM qui ne sont pas encore en contact avec les denrées alimentaires (non emballage) mais destinés à entrer en contact un certain nombre de fois avec des denrées alimentaires , le test de libération doit être effectuée trois fois de suite. Entre les essais de libération, les échantillons doivent être traités comme décrit à la section « Prétraitement des FCM » . Lorsque ces instructions s'appliquent uniquement à la première utilisation ou lorsque les instructions indiquent que l'absence de lavage est nécessaire avant ou entre les utilisations, cela doit être pris en compte. La conformité est déterminée d'après le résultat du troisième EDL.
  Conforme si : $c_{élément\ 3e\ EDL} < SRL_{élément}$
  Toutefois, la somme des résultats du premier et du second EDL ne doit pas dépasser une exposition équivalente à une utilisation quotidienne pendant une semaine (à savoir sept fois la SRL) selon la formule :
  Conforme si : $c_{élément\ 1er\ EDL} + c_{élément\ 2e\ EDL} < 7 \times SRL_{élément}$
- Les articles à usage répété comme les appareils de boissons chaudes (p. ex. : machines à café) doivent être testés après décalcification et d'autres mesures de nettoyage indiquées dans le manuel d'instruction. Le test de libération doit être effectué conformément à la norme DIN 10531.

3.3.2.3 Choix du temps de contact et de la température de l'EDL

❖ Ustensiles –utilisation à froid (FPU/C)

- Emporte-pièce, ouvre-boîte, fromage à râper :
  - Condition d'utilisation : courte durée, température ambiante
    - Condition d'EDL : t = 0.5 h, T = 40°C

❖ Ustensiles – utilisation à froid et à chaud (FPU/C-W)

- Evier, comptoir de cuisine
  - Condition d'utilisation : longue durée, température ambiante
    - Condition d'EDL : t = 24 h, T = 40°C
- Articles de préparation pour mélanger les ingrédients (p.ex.: saladier
  - Condition d'utilisation : longue durée, température ambiante
    - Condition d'EDL : t = 10 j, T = 40°C
  - Condition d'utilisation : courte durée, température élevée
    - Condition d'EDL : t1 = 2 h T1 = 70°C t2 = 24 h T2 = 40°C
- Spatules, louche, cueillette, écumoire etc.
  - Condition d'utilisation : température de cuisson
    - Condition d'EDL : t = 2 h, T = T_{reflux}
- plan de travail, planche à découper
  - Condition d'utilisation : température ambiante et température élevée
    - Condition d'EDL : t = 2 h, T = 70°C

❖ Ustensiles – utilisation à température de cuisson(FPU/C-H)

- Ustensiles de cuisson, remplisseur de saucisse, papier aluminium
  - Condition d'utilisation : température de cuisson
    - Condition d'EDL : t = 2 h, T = T_{reflux}
- Tamis, presse-purée etc.
  - Condition d'utilisation : température ambiante et température élevée
    - Condition d'EDL : t = 2 h, T = 70°C

- Outil pour servir (FSI)
  - Coutellerie, argenterie, ciseaux, etc.
    - Condition d'utilisation : t > 30 min, température ambiante et température élevée
      - Condition d'EDL : t = 2 h, T = 70°C
    - Condition d'utilisation : t < 30 min, température ambiante et température élevée
      - Condition d'EDL : t = 0.5 h, T = 70°C

- Service (FS)
  - Plat, assiette
    - Condition d'utilisation : température ambiante et température élevée
      - Condition d'EDL : t = 2 h, T = 70°C
    - Condition d'utilisation : stockage à froid
      - Condition d'EDL : t = 24 h, T = 20°C
  - Plateau
    - Condition d'utilisation : température ambiante et température élevée
      - Condition d'EDL : t = 2 h, T = 70°C
  - Carafe, décanteur, flacon, cruche, verres, récipient
    - Condition d'utilisation : température ambiante
      - Condition d'EDL : t = 24 h, T = 40°C
    - Condition d'utilisation : stockage à froid
      - Condition d'EDL : t = 24 h, T = 20°C
  - Thermos
    - Condition d'utilisation : température ambiante et température élevée
      - Condition d'EDL : t = 24 h, remplissage à $T_{ébullition}$ (fermeture immédiate après remplissage)

- Electro-ménagers (KSA)
  - Bouilloire, cafetière, théière
    - Défini par le mode d'emploi du fabricant conformément à la norme DIN 10531[4].

Figure ci-dessous donne le résumé du procédé à suivre.

[4] DIN 10531 (2011-06) **Food hygiene - Production and dispense of hot beverages from hot beverage appliances - Hygiene requirements,**

1e ETAPE: CHOIX DU SIMULANT

Type de FCM

- FCM déjà en contact avec les aliments (p. ex. : conserves, fûts de bière) ou est destiné à des applications d'emballage
- FCM pour denrées alimentaires spécifiques et/ou clairement indiquée par le fabricant ou est sans aucun doute reconnue (p.ex. : presse-ail)
- Conditions physiques fortes (p.ex.: abrasion) rencontrées non reproductibles par des simulants (p.ex. : moulins à poivre)

→ DENREES ALIMENTAIRES SPECIFIQUES[a]

- FCM en contact avec des denrées alimentaires non spécifiques (p.ex. : ustensiles de cuisine)
- Utilisation envisagée n'est pas spécifiée pour un (groupe de) produit alimentaire et/ou n'est pas clairement indiquée
- Test du FCM dans les denrées alimentaires pour des raisons techniques et/ou pratiques impossible

→ SIMULANT ALIMENTAIRE

Type de liquide de libération à utiliser lors des tests de conformité

SIMULANT ALIMENTAIRE →
- Denrées aqueuses, alcoolisées, grasses, non acides → ATW
- Sans restriction d'utilisation (peut entrer en contact avec des denrées à pH < 4.5 → Acide citrique 5 g/L

2e ETAPE: CHOIX DU NOMBRE D'ESSAIS DE LIBERATION (EDL) A REALISER

- Articles à usage unique (p.ex.: papier aluminium, barquette en aluminium) → 1 ESSAI DE LIBERATION (1EDL)
- Usage répété pas encore en contact avec les denrées alimentaires (non emballage) → 3 ESSAIS DE LIBERATION CONSECUTIFS (3EDL)

3e ETAPE: CHOIX DES CONDITION DU TEST (t = temps de contact en h – heure ou j – jour, T = température en °C)

Classification des FCM

- Ustensiles – utilisation à froid - (FPU/C)
- Ustensiles – utilisation à froid et/ou à chaud - (FPU/C-W)
- Ustensiles – utilisation à $T_{ébullition}$ - (FPU/C-H)
- Outil pour service (FSI)
- Service (FS)
- Petits appareils de cuisine (KSA)

Sous-catégories

- FPU/C Emporte-pièce, ouvre-boîte, râpe à fromage, économe, etc.
- FPU/C-W Evier, comptoir de cuisine
- FPU/C-W articles de préparation pour mélanger les ingrédients (p.ex.: saladier)
- FPU/C-W Spatules, louche, cueillette, écumoire etc.
- FPU/C-W plan de travail, planche à découper
- FPU/C-H Ustensiles de cuisson, remplisseur de saucisse, papier aluminium
- FPU/C-H Tamis, pilon de purée, etc.
- FSI Coutellerie, argenterie, ciseaux, etc.
- FS Plat, assiette
- FS Plateau
- FS Carafe, décanteur, flacon, cruche, verres, récipient
- FS Thermos
- KSA Bouilloire, cafetière, théière

Condition d'utilisation

- Courte durée, $T_{ambient}$
- Longue durée, $T_{ambient}$
- Courte durée, T_{chaud}
- $T_{cuisson}$
- $T_{ambient}$ et T_{chaud}
- t ≤ 30 min
- $T_{ambient}$
- Si stockage à froid possible , test supplémentaire à réaliser
- $T_{ambient}$ et T_{chaud}
- Voire mode d'emploi

Conditions d'essai de libération

- t = 0.5 h T = 40°C
- t = 24 h T = 40°C
- t1 = 2 h T1 = 70°C t2 = 24 h T2 = 40°C
- t = 2 h T_{reflux}
- t = 2 h T = 70°C
- t = 0.5 h T = 70°C
- t = 24 h T = 40°C
- t = 24 h T = 20°C
- t = 24 h objet rempli à $T_{ébullition}$
- Défini par le mode d'emploi du fabricant

3.4 DECONTAMINATION ET RINÇAGE DE L'EQUIPEMENT DE LABORATOIRE.

Avant toute préparation, les objets en verre doivent être décontaminés par l'acide nitrique à 10% (V/V) ensuite rincés trois fois à l'eau milli-Q. Rincer aussi avec la solution même si possible.

Les tubes Falcon jetables, utilisés pour la conservation des échantillons, ne sont déballés et/ou ouverts que lorsque cela est nécessaire.

3.5 SECURITE

- Usage de gants sans poudre et de tablier est obligatoire pendant la durée des essais de libération y compris la préparation des expériences
- Usage des lunettes protectrices est recommandé lors de l'expérimentation (y compris la préparation)
- L'usage de gants anti-chaleur est recommandé lors du retrait d'ustensiles chauds du four
- De préférence, les essais de libération doivent se dérouler sous hotte ou dans des fours ventilés. Si la taille/conditions requises ne le permettent pas d'utiliser, les essais de libération doivent se dérouler dans un local spacieux avec une bonne aération

4 NORMES ET RÉFÉRENCES

Résolution du Conseil de l'Europe relative aux métaux et alliages constitutifs des matériaux ou objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires (CM/Res(2013)9)

Metals and alloys used in food contact materials and articles. A practical guide for manufacturers and regulators

JRC Guidelines on testing conditions for articles in contact with foodstuffs (with focus on kitchenware) is a CRL-NRL-FCM Publication, 1st Edition 2009. Office for Official Publications of the European Communities EUR 23814, 2009. Available at: http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/8793/1/guidelines%20test%20conditions_final_ed2009.pdf

SOP I/03/03/F Rédaction d'une procédure d'analyse